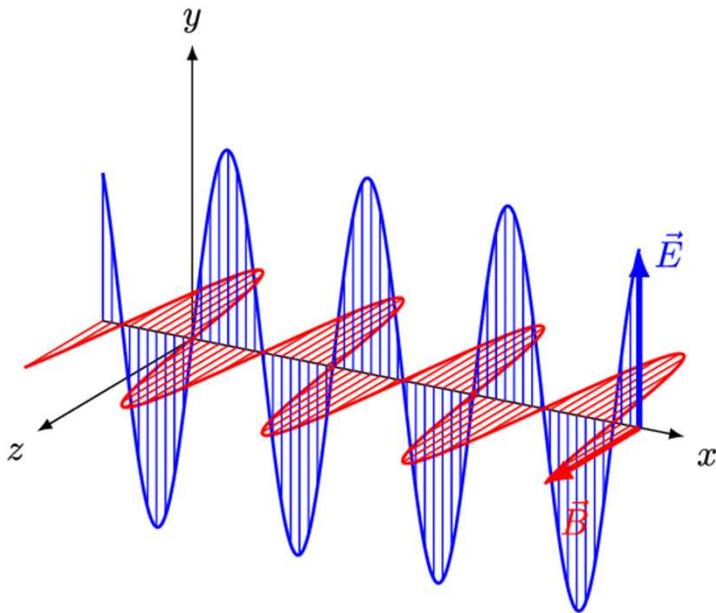


Un'onda elettromagnetica posso rappresentarla come sovrapposizione di onde piane, ognuna delle quali costituita da un campo elettrico  $\vec{E}$  e un campo magnetico  $\vec{B}$  di forma sinusoidale. Esprimendo i campi in forma complessa, sarà:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \vec{B} = \vec{B}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad \text{con } \vec{k} \text{ vettore d'onda e } \omega \text{ velocità angolare.}$$

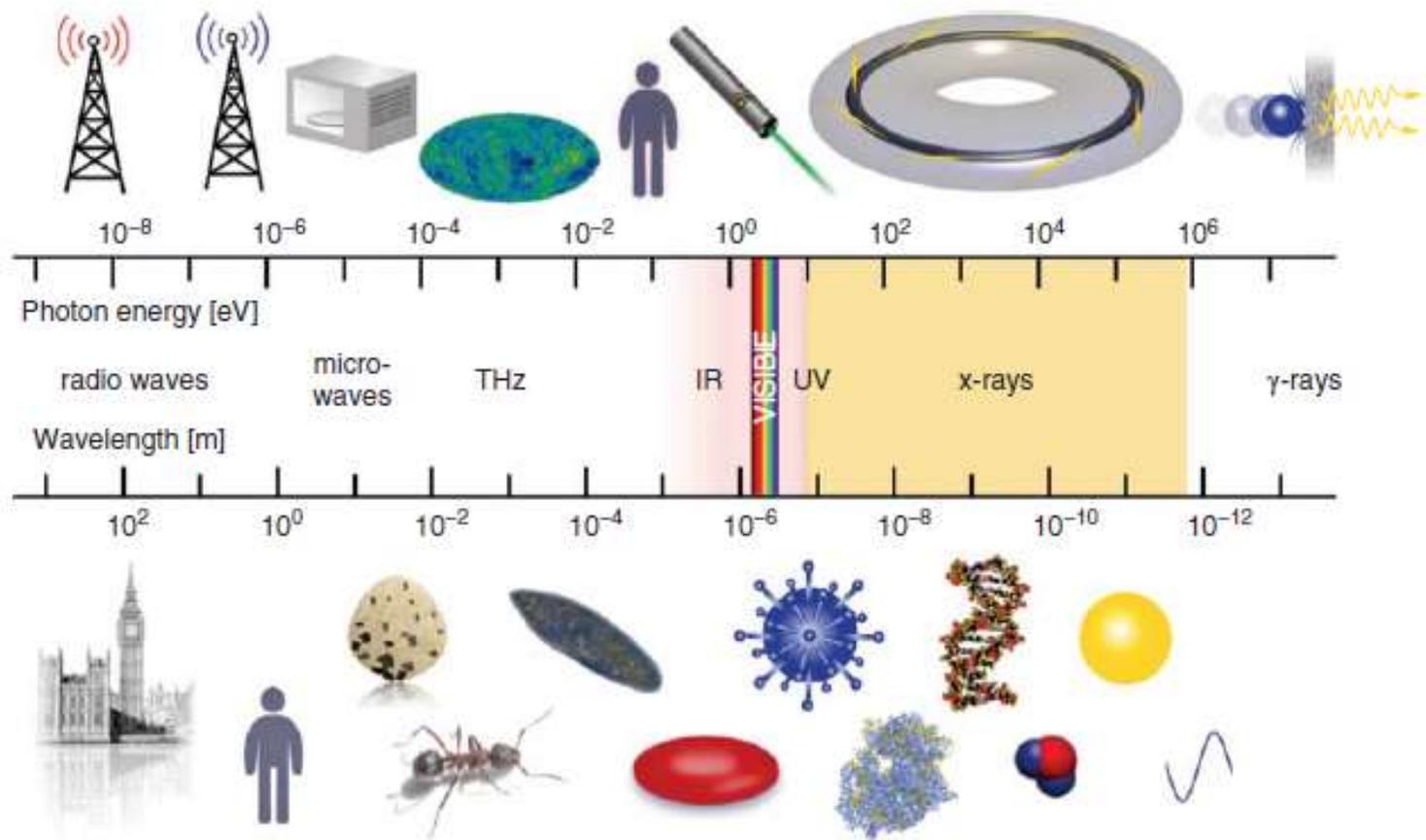
$\vec{E}, \vec{B}, \vec{k}$  formano una terna di vettori ortogonali, l'onda si propaga in direzione  $\hat{k}$

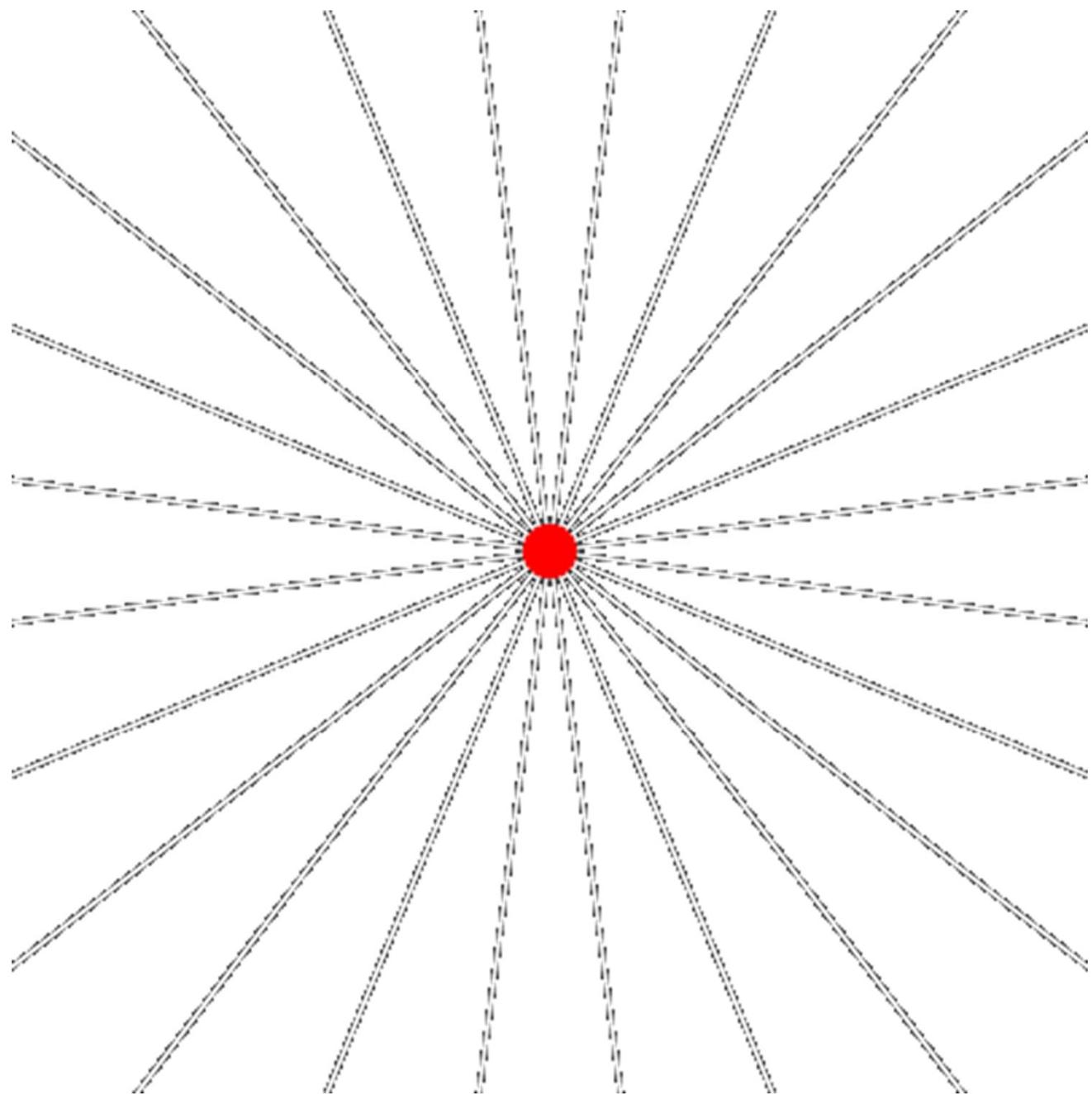


Si ha inoltre che  $B_0 = \frac{E_0}{c}$ .

Affrontando il problema dell'interazione tra un campo e.m. e particelle cariche, il campo magnetico è trascurabile a meno che non trattiamo casi relativistici.

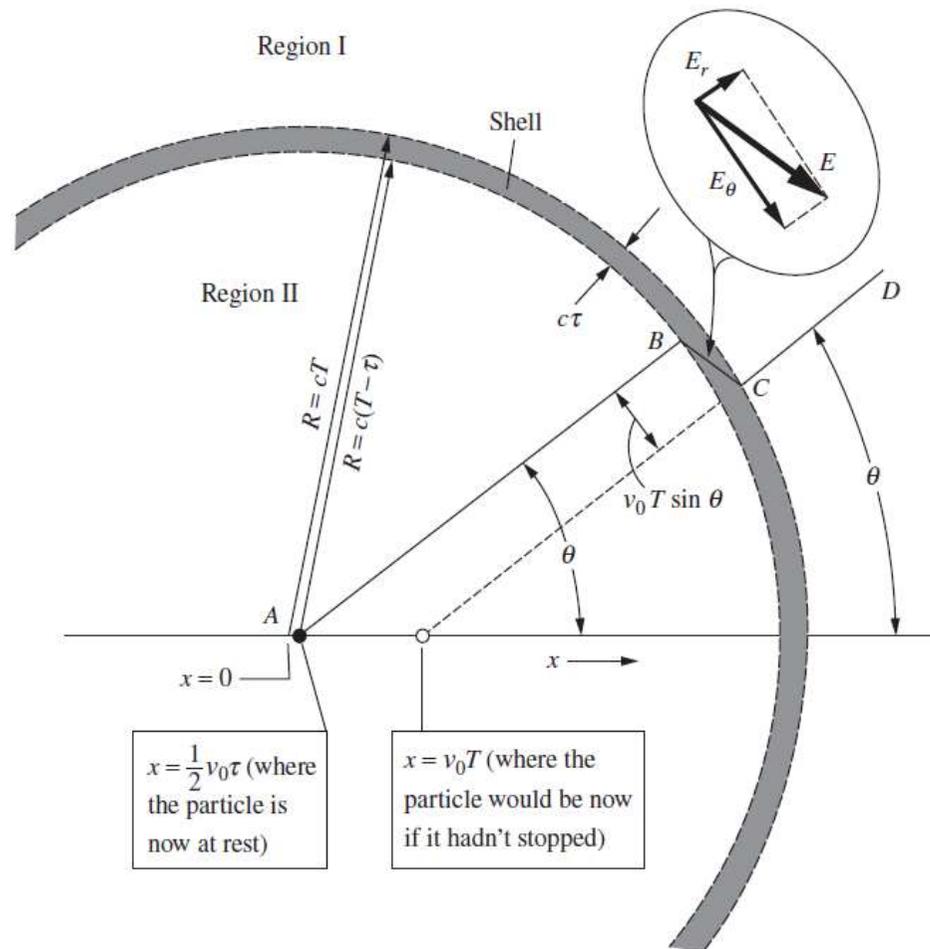
(la forza di Lorentz vale:  $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$  )





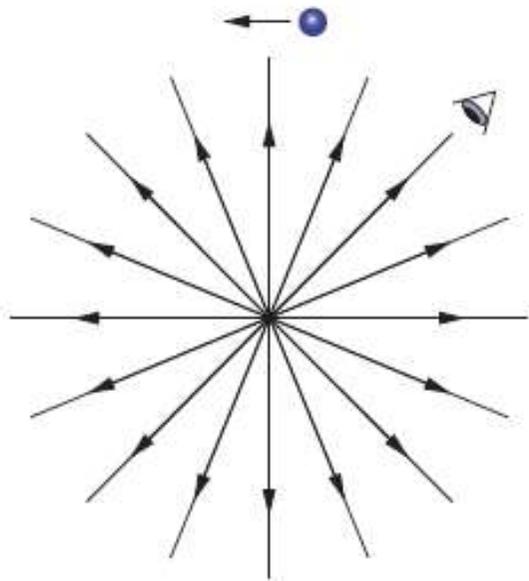
## Potenza di Larmor

Una carica accelerata emette un'onda e.m.,  
che trasporta energia.  
Vedi la derivazione della formula,  
partendo dal disegno a fianco, negli appunti.

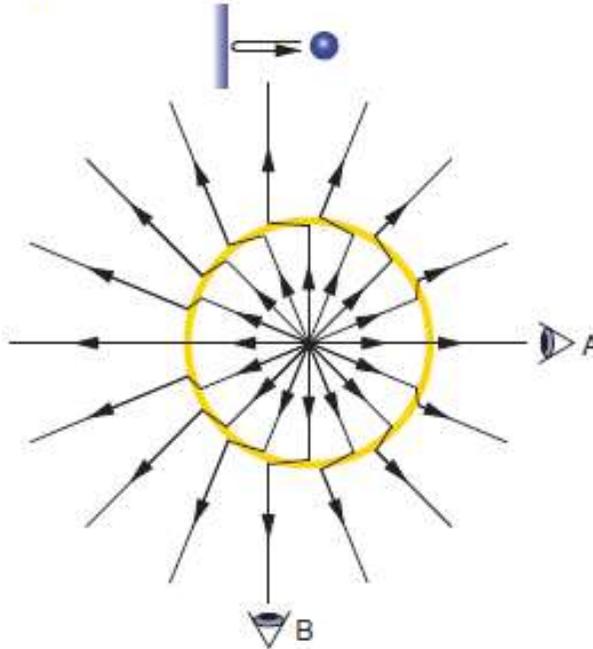


$$P = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}$$

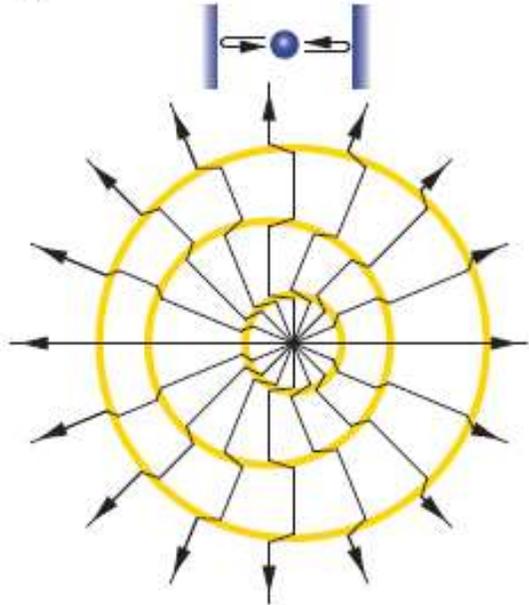
(a)



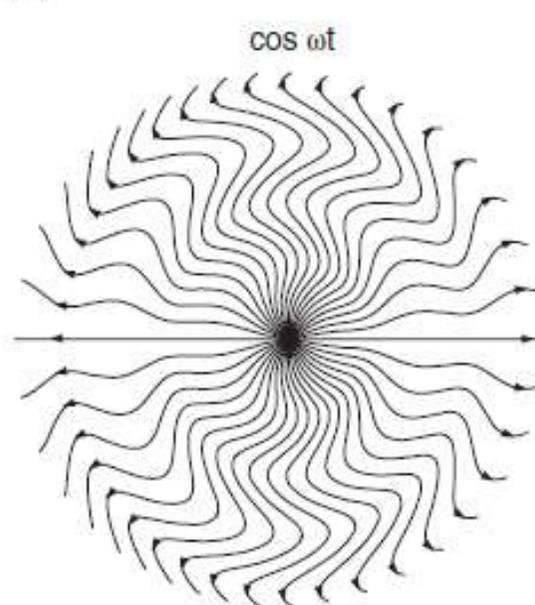
(b)



(c)

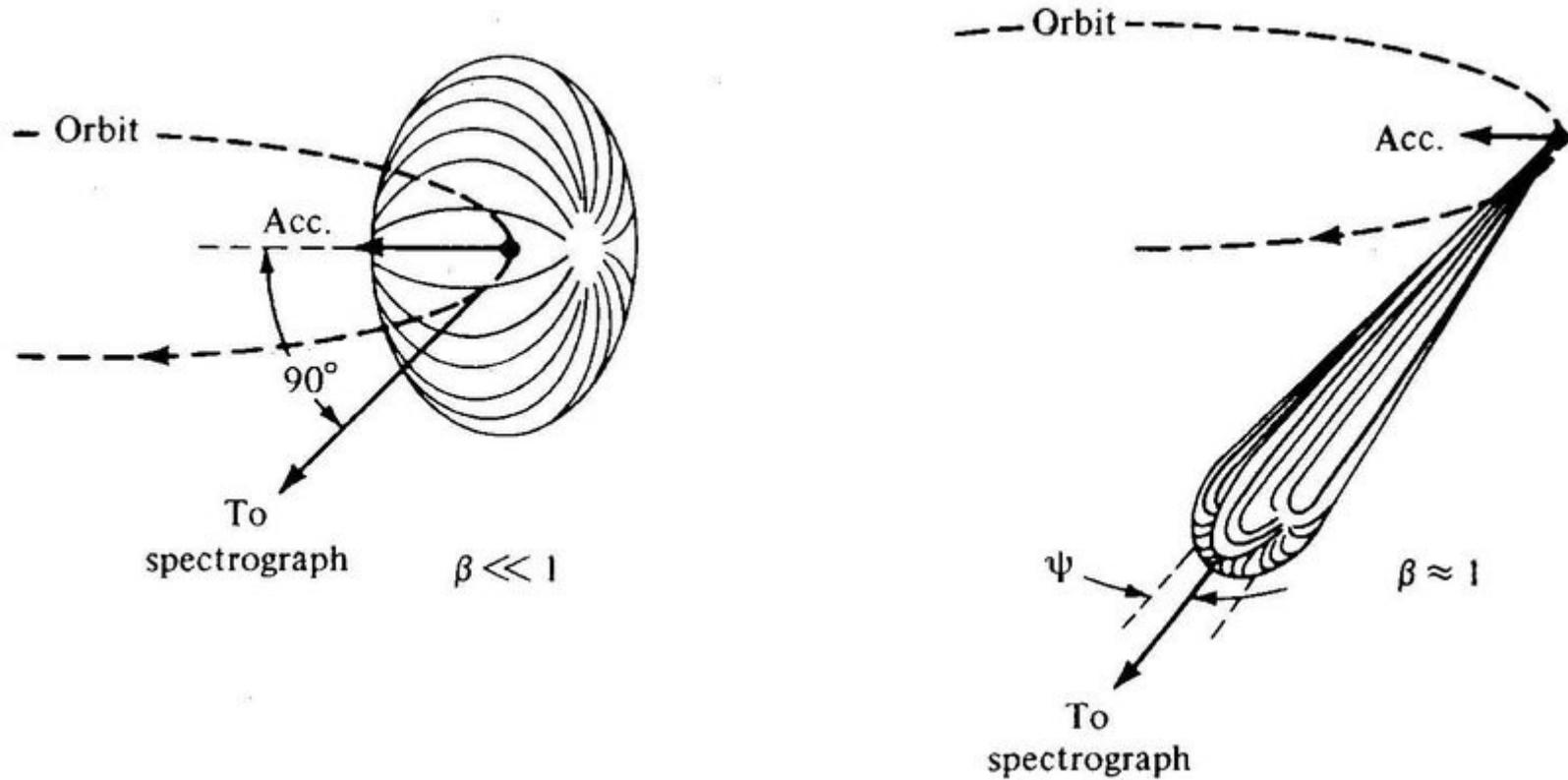


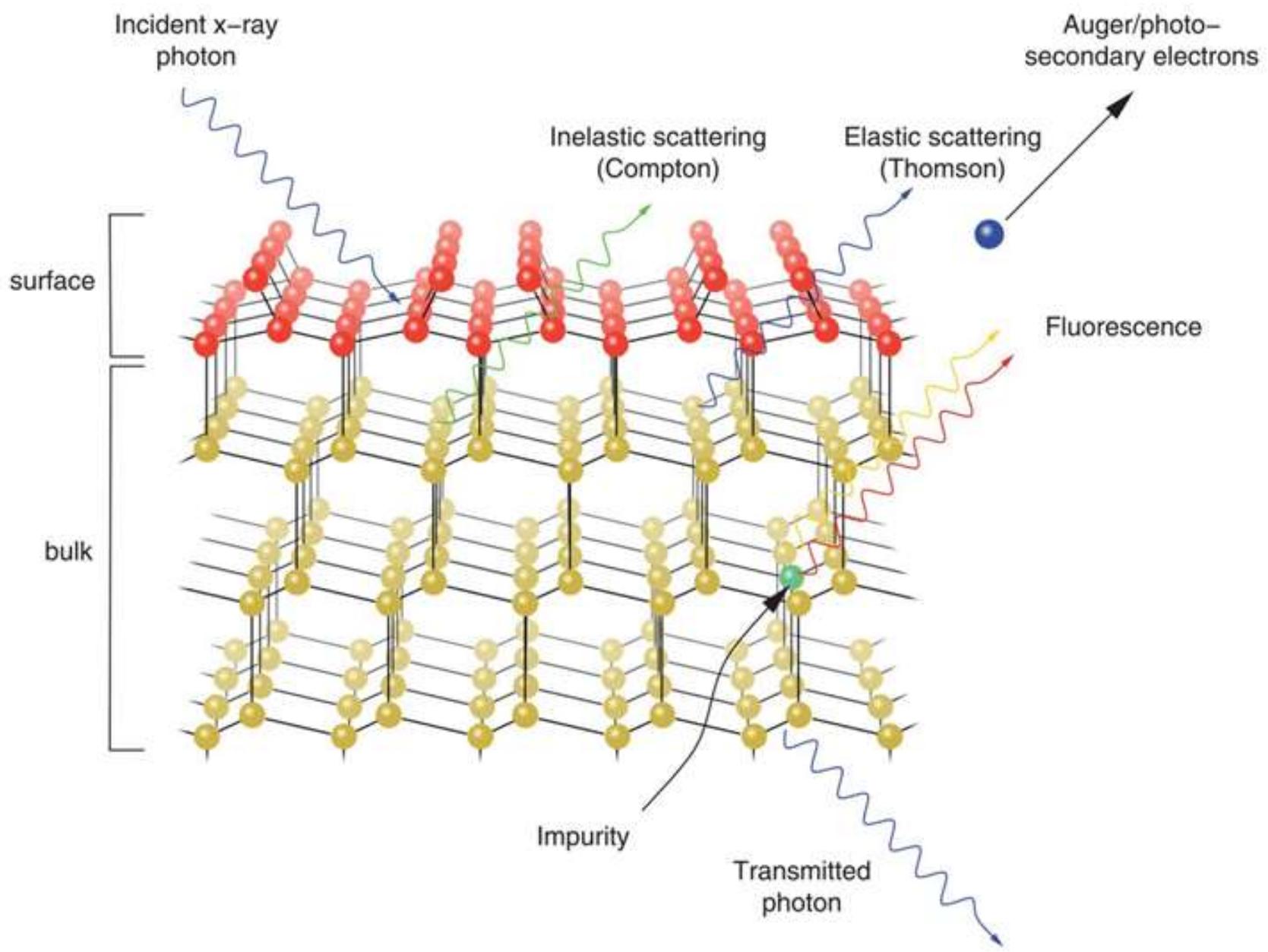
(d)



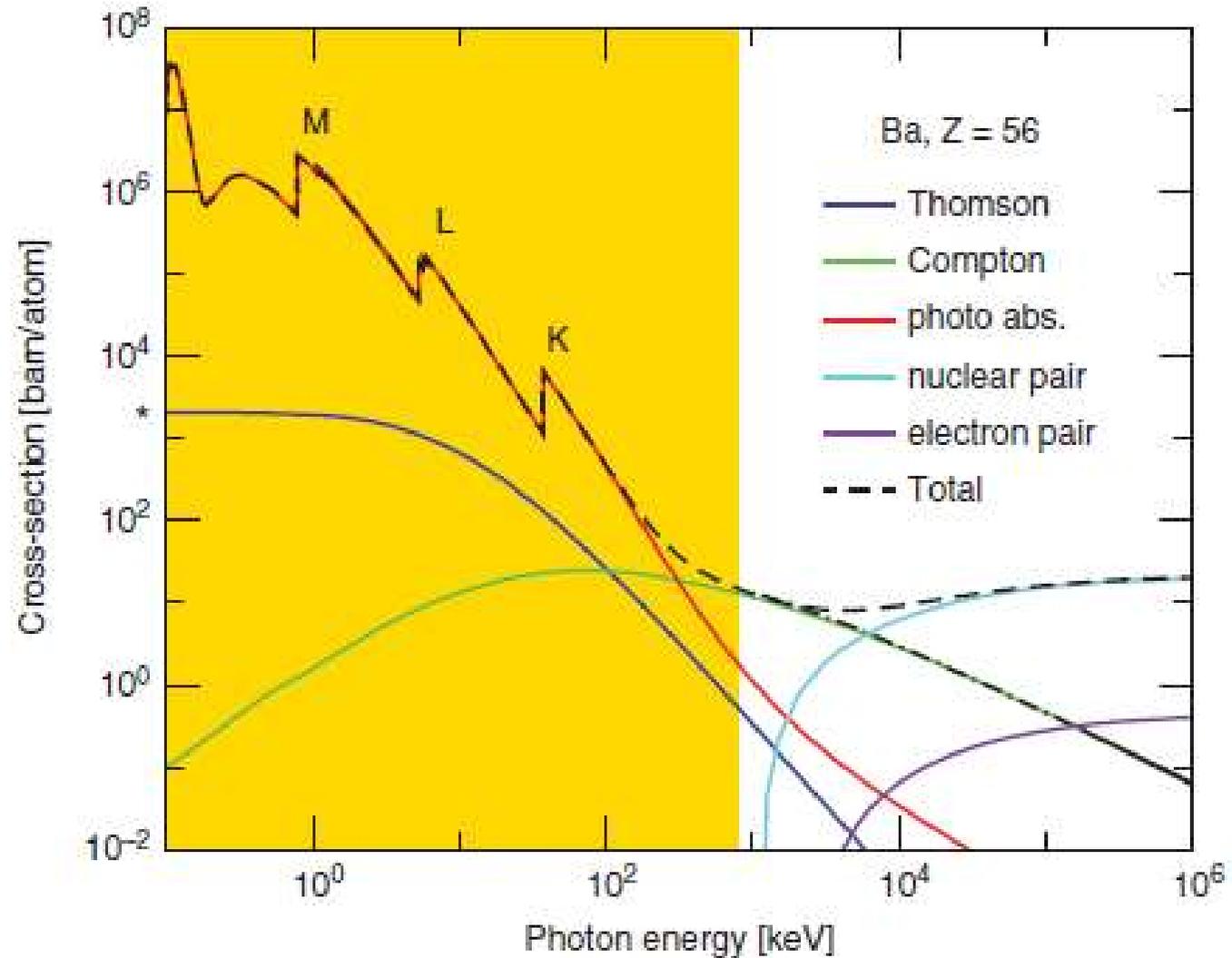
Una particella che oscilla emette un campo e.m. detto di dipolo oscillante. Se la osservo lungo l'asse di oscillazione, il campo è nullo; se la osservo ortogonalmente all'asse, l'ampiezza dell'onda generata è massima

La trattazione fatta vale se la velocità della particella è  $v \ll c$ . Per velocità relativistiche, la forma dell'onda e.m. emessa è diversa, la potenza viene emessa soprattutto «in avanti»





(1 barn= $10^{-28}$  m<sup>2</sup>)

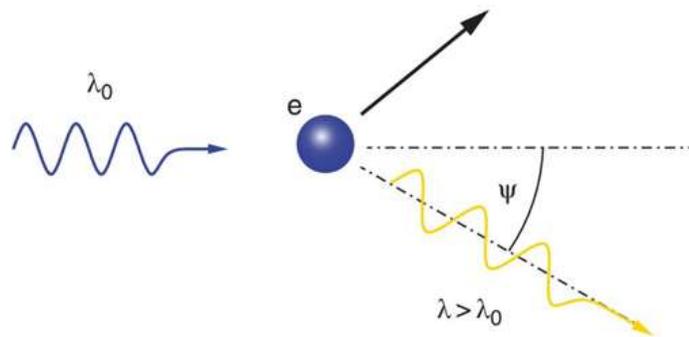


**Figure 2.5** The cross-sections for various processes involving the interaction of x-rays with matter, for the example of the element barium (Ba). The unit 'barn' is equal to  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. The yellow region indicates the upper energy range covered by synchrotron sources (which also continues down to a few meV, four orders of magnitude lower still than shown here). In this range, two processes dominate, namely photoelectric absorption (here, the K-, L-, and M-edges of Ba are marked, see later) and elastic (Thomson) scattering, although inelastic (Compton) scattering also becomes significant above approximately 30 keV. The high-energy-approximation for Compton scattering, given by Equation (2.9), is plotted as the dot-dashed curve between  $10^3$  and  $10^6$  keV. Note that at low photon energies, the cross-section for Thomson scattering approaches a constant value (highlighted by the asterisk) equal to  $8Z^2\pi r_0^2/3$ , which for Ba equals 2086 barn.

## Effetto Compton

Per energie del fotone sufficientemente grandi, parte del momento può essere trasferito all'elettrone. Come conseguenza, dovendosi conservare l'energia, il fotone diffuso dall'urto ha una lunghezza d'onda leggermente diversa.

Applicando conservazione del momento e dell'energia si trova:



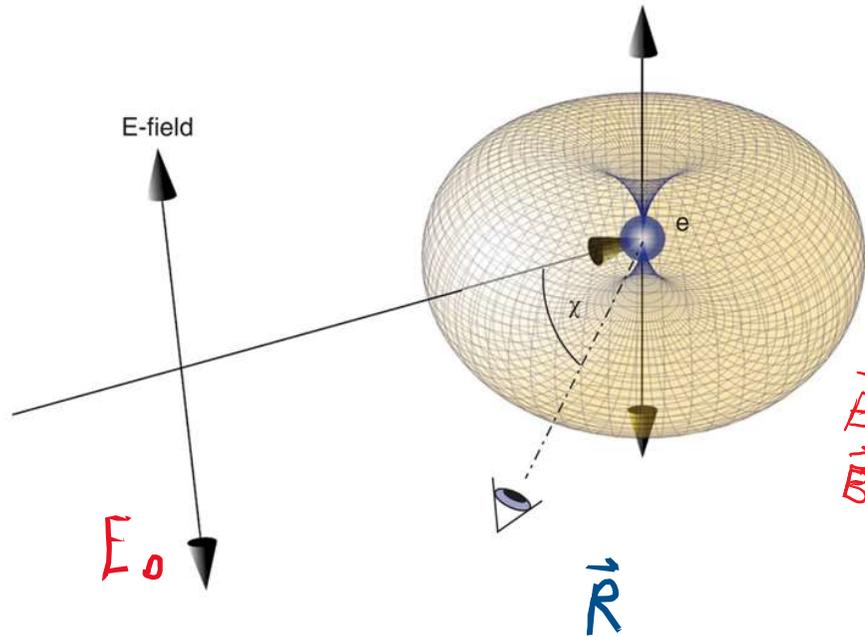
$$\Delta\lambda = \lambda_C(1 - \cos\psi)$$

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2.43 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$$

Per le applicazioni in spettroscopia di raggi X che a noi interessano, l'effetto Compton è trascurabile

## Scattering Thomson

Un elettrone investito da un campo e.m. diffonde un'onda e.m. della stessa frequenza, assorbendo potenza dall'onda incidente



$$\vec{E}(\vec{R}) \propto \hat{x}$$
$$\vec{B}(\vec{R}) \propto \hat{y}$$

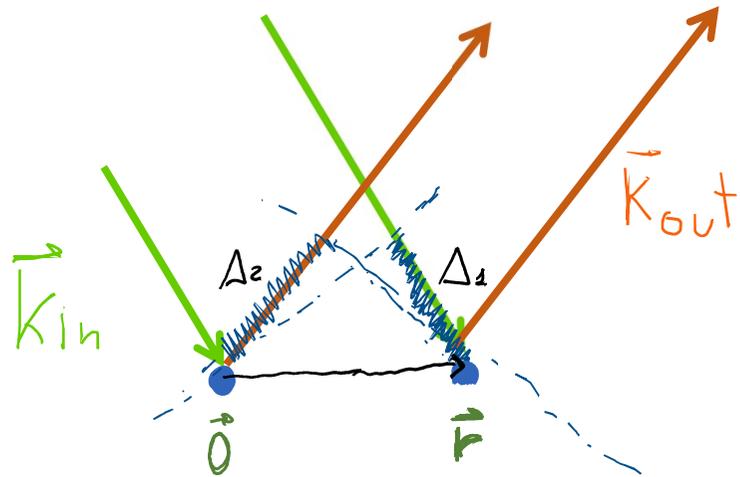
$$E(\vec{R}) = E_{ce} e^{i(\vec{k}_e \cdot \vec{R})}$$

Note: per semplicità  $t=0$   
Ad un  $t$  qualsiasi:  
 $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)}$

$$E_{el} = E_0 \frac{e^2 \mu_0}{4\pi m R} P^{1/2} \quad P = \cos^2 \chi$$

Supponiamo ora che l'e<sup>-</sup> si trovi in  $\vec{r}$  anziché in  $\vec{0}$ . Voglio esprimere il campo in  $\vec{R}$ .

•  $\vec{R}$



Rispetto a prima, ho una differenza tra il percorso onde incidente - e<sup>-</sup> - onde uscente

Questa differenza di fase è:

$$\Delta_2 - \Delta_1 = \vec{k}_{out} \cdot \vec{r} - \vec{k}_{in} \cdot \vec{r} \\ = \vec{q} \cdot \vec{r}$$

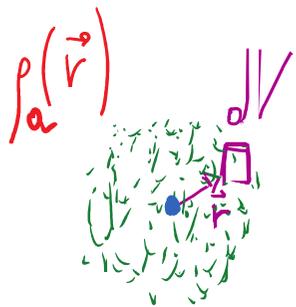
$\vec{q}$  momento scambiato  
 $\vec{q} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}$

Il campo in  $\vec{R}$  sarà:

$$\vec{E}(\vec{R}) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}_{out} \cdot \vec{R}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r})}$$

Il momento scambiato  $\vec{q}$  è la grandezza chiave in un esperimento di diffrazione.

Il risultato precedente ci aiuta ad esprimere il campo creato da una certa densità di  $e^-$ , ad esempio da un atomo.



Un elemento di volume  $dV$ , posto in  $\vec{r}$ , contiene  $\rho_A(\vec{r}) \cdot dV$  elettroni. Il contributo da questo volume dato al campo in  $\vec{R}$  sarà:

$$dE = E_e e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \cdot \rho_A(\vec{r}) dV \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

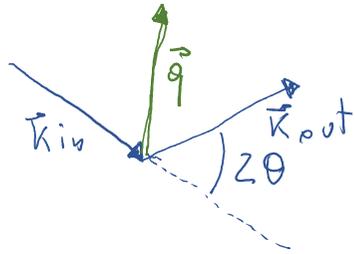
Integrando  $dE$  sul volume, il campo generato dall'atomo diventa  $E = E_e e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  con:

$$\Rightarrow E_e = \int E_e \rho_A(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV = E_e \underbrace{\int \rho_A(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV}$$

$$f_0(\vec{q}) = \int \rho_e(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV$$

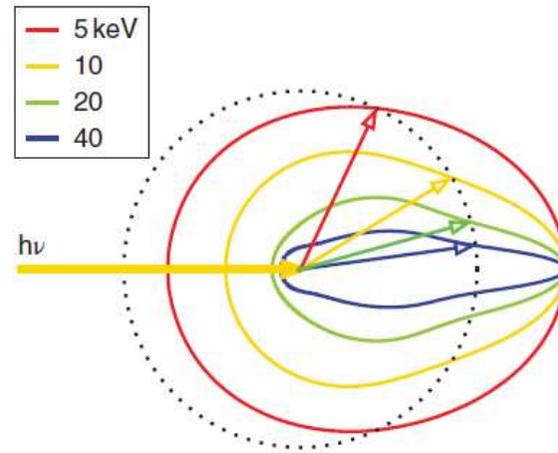
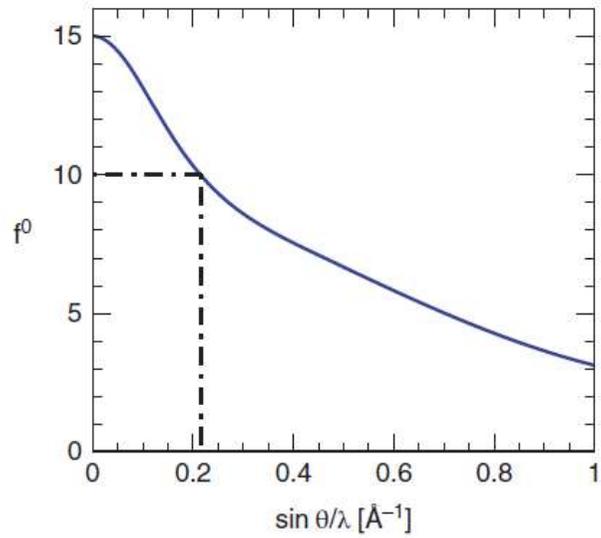
FATTORE d: FORMA ATOMICA

Per semplificare,  $f_A(\vec{r})$  viene solitamente descritto come reale,  $f_A(r)$ .  
Di conseguenza  $f(q)$  sarà anche dipendente da  $q$ :  $f_0(q)$ .

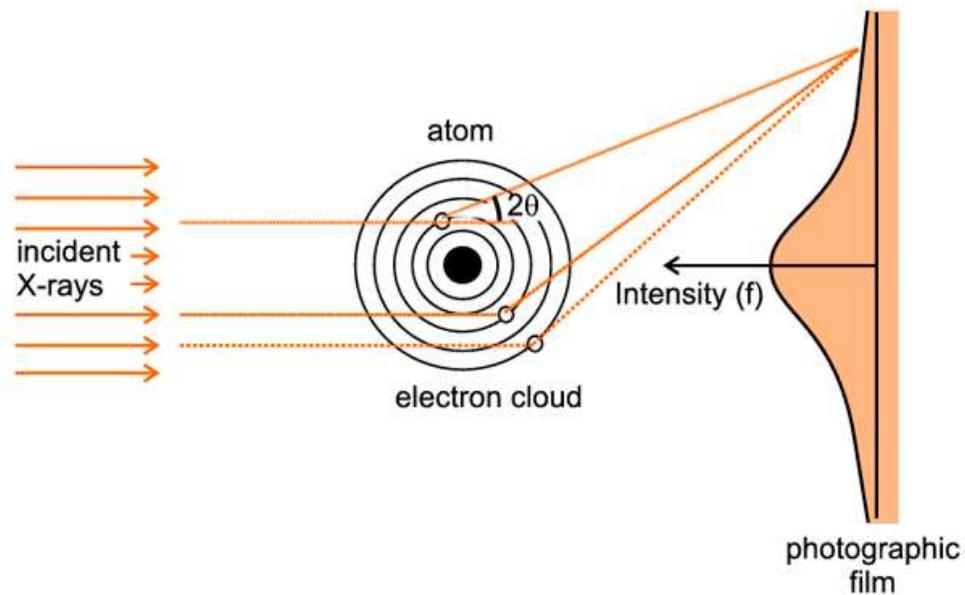


Definendo l'angolo di scattering  $2\theta$  come in figura, si

ha  $q = 2k \sin \theta = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ , ovvero  $q$  è una funzione di  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$



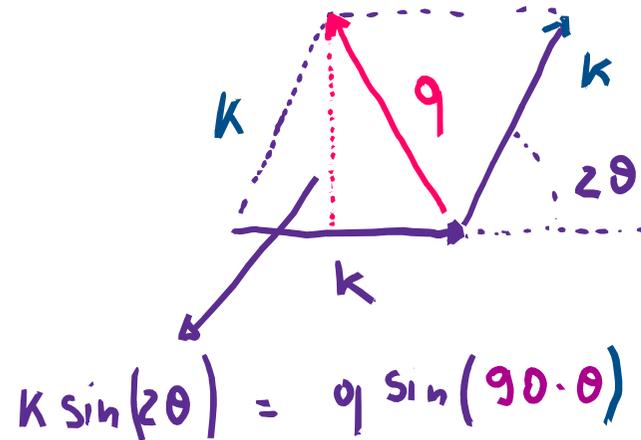
Per fenomeni di interferenza tra i vari contributi di  $f_A(r)$  al campo, si trova che  $f_0(q)$  ha una forma affusolata, tanto più accentuata quanto maggiore è  $h\nu$  del campo incidente.



Il fattore di forma atomico come l'abbiamo definito:  $f_0(\vec{q}) = \int \rho_{at}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$

viene solitamente calcolato approssimando la densità elettronica con una distribuzione radiale. Si ha perciò una dipendenza dal modulo del momento scambiato:

$$f_0(\vec{q}) \approx f_0(q) = f_0\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$$



$$q = k \frac{\sin 2\theta}{\sin(90^\circ - \theta)} = k \frac{2 \sin\theta \cos\theta}{\cos\theta} \longrightarrow q \propto \frac{\sin\theta}{\lambda}$$

I fattori calcolati vengono espressi dalla formula:

$$f^0(\sin \theta / \lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + c$$

Il fattore atomico come lo abbiamo descritto descrive bene il processo di scattering lontano da frequenze corrispondenti all'energia di legame degli elettroni. Per tener conto del possibile assorbimento dei fotoni, si introducono delle correzioni.

Diventa:

$$f(q, \hbar\omega) = \underbrace{f_1(q, \hbar\omega)}_{\rightarrow = f_0(q) + f'(q, \hbar\omega)} + i f_2(q, \hbar\omega)$$

- dipendente da  $\hbar\omega$
- parte immaginaria

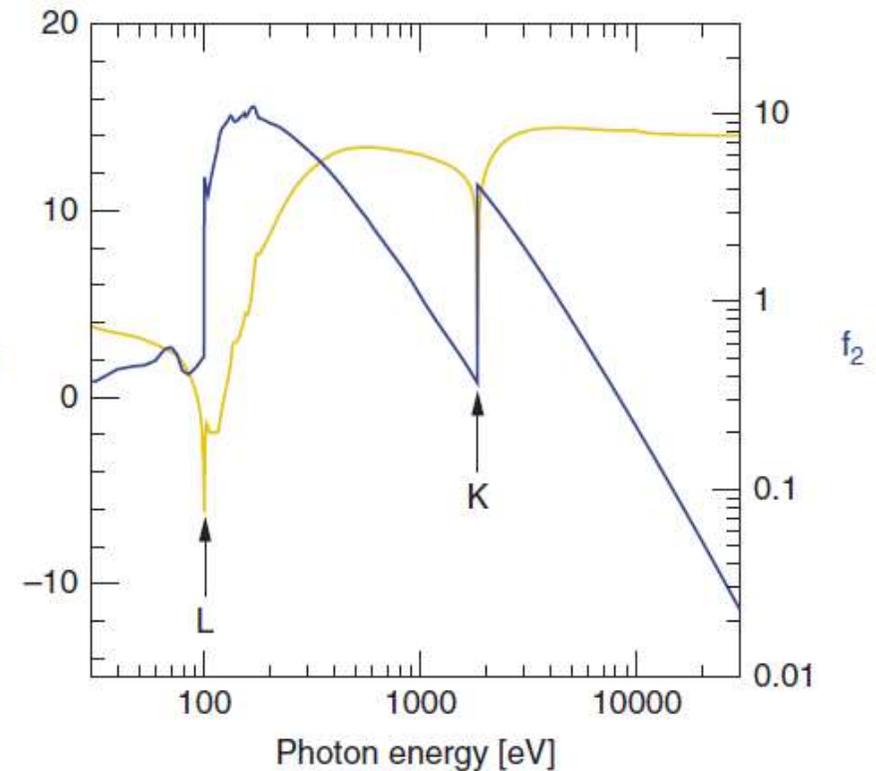
$$f_1(q, \hbar\omega)$$

Se il fotone incidente ha energia molto maggiore delle soglie dell'atomo, allora gli elettroni rispondono come fossero liberi e la correzione a  $f(q)$  sarà minima. Viceversa, vicino a soglia, la risposta degli elettroni è condizionata dalla loro frequenza di fotoemissione e la risposta al campo esterno viene smorzata.

In generale perciò  $f_1(q, \hbar\omega) < f_0(q)$

Nella figura, si vede che per alte energie  $f_1(0, \hbar\omega) \sim 14 = f_0(0)$ ,  $Z$  del silicio. A basse energie il fattore di scattering diminuisce, con dei minimi in corrispondenza delle soglie K e L.

Esempio: Si,  $\theta=0$

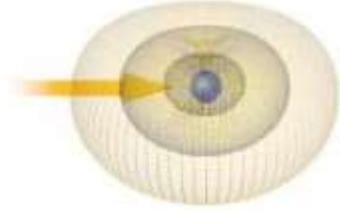


$$f_2(q, \hbar\omega)$$

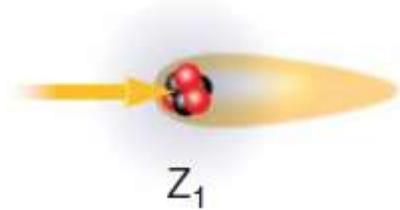
La parte immaginaria di  $f(q, \hbar\omega)$ ,  $f_2(q, \hbar\omega)$ , viene introdotta per rappresentare l'assorbimento dovuto alle transizioni elettroniche.

Il fattore di forma atomico, che descrive come un'onda viene diffusa dal materiale, entra nella definizione di **indice di rifrazione**.

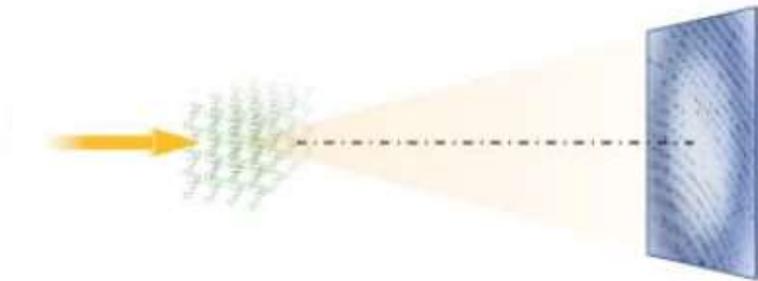
$f_2(q, \hbar\omega)$  è proporzionale alla sezione d'urto di fotoassorbimento:  $f_2(q, \hbar\omega) \propto \frac{\sigma_a}{\lambda}$



Scattering da un elettrone



Scattering da un atomo



Scattering da un cristallo

Diffrazione di raggi X

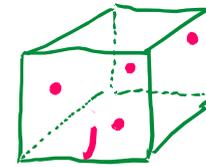
Se ho N atomi, il campo diffuso sarà la somma dei contributi di ognuno, sempre pesata per la differenza di fase:

$$E \propto E_{ee} \sum_{i=0}^{N-1} f_i(\vec{q}) e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_i}$$

Se gli atomi appartengono ad un reticolo cristallino, l'interferenza tra i contributi di ognuno danno origine ad un pattern di diffrazione

Se il cristallo è descritto da una cella primitiva con base,  
scrivo prima il contributo della singola cella:

$$E_{\text{cella}} \propto E_0 \sum_{j=0}^{\bar{N}-1} f_j(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j)}$$



$\bar{N}$  atomi/cella



$$= F(\vec{q})$$

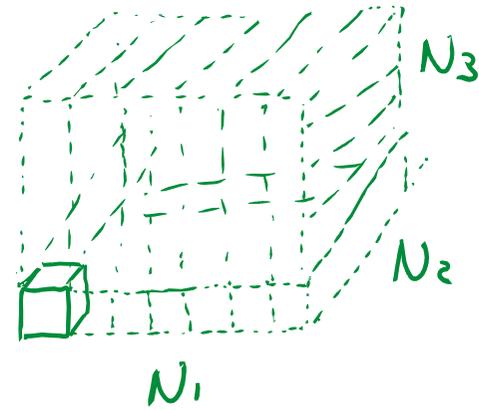
**Fattore di Struttura**

Se il cristallo è costituito da  $N_1 \times N_2 \times N_3$  celle:

$$E_{cr}(\vec{q}) \propto F(\vec{q}) \cdot \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}$$

con  $\vec{R}_j$  coordinata delle celle all'interno

del cristallo:  $\vec{R}_j = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$



$$n_i = 0, \dots, N_i - 1$$

$\vec{a}_i$  vettori delle celle

La somma

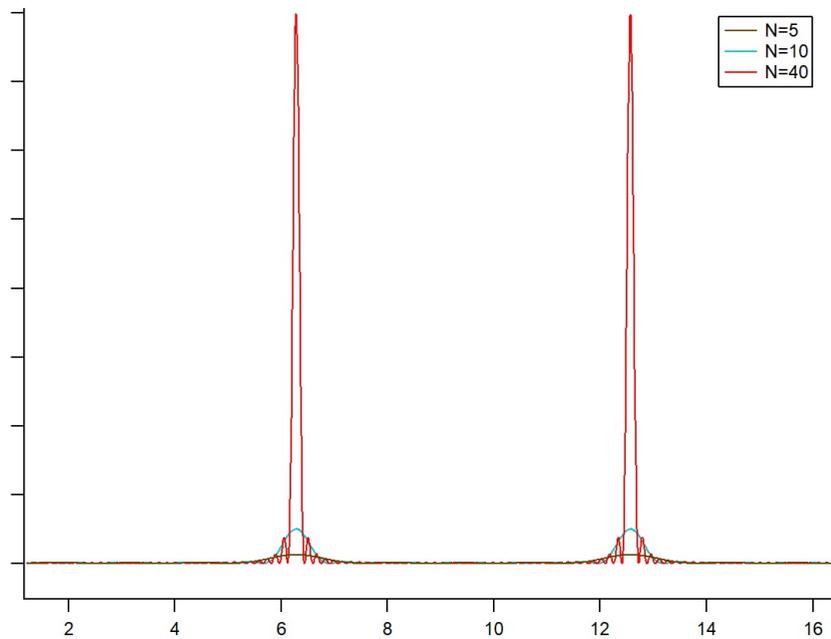
$$\sum_{\mathbf{R}_j} e^{i \vec{q} \cdot \vec{R}_j} = \sum_{j_1=0}^{N_1-1} \sum_{j_2=0}^{N_2-1} \sum_{j_3=0}^{N_3-1} e^{i \vec{q} \cdot (j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3)}$$

si può dimostrare che diventa:

$$= \frac{\sin \frac{1}{2} N_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1}{\sin \frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_1} \frac{\sin \frac{1}{2} N_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2}{\sin \frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_2} \frac{\sin \frac{1}{2} N_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3}{\sin \frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_3}$$

L'intensità diffratta da un cristallo sarà perciò:

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2 \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_1\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_2\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \cdot \vec{a}_3\right)}$$



$$y = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N x\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} x\right)}$$

- per  $N \gg 1$ ,  $\neq 0$  se  $x = 2\pi n$
- $\text{FWHM} \propto \frac{1}{N}$

L'intensità diffratta dal cristallo sarà quindi non  
nulla, e poi  $I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2$  se il vettore scambiato  
soddisfa:

$$q_x \cdot a_1 = 2\pi h$$

$$q_y \cdot a_2 = 2\pi k$$

$$q_z \cdot a_3 = 2\pi l$$

$h, l, k$  interi

L'insieme di punti  $\vec{q}$  che soddisfano le relazioni precedenti formano un reticolo, definito nello spazio  $\vec{k}$ , detto **reticolo reciproco**.

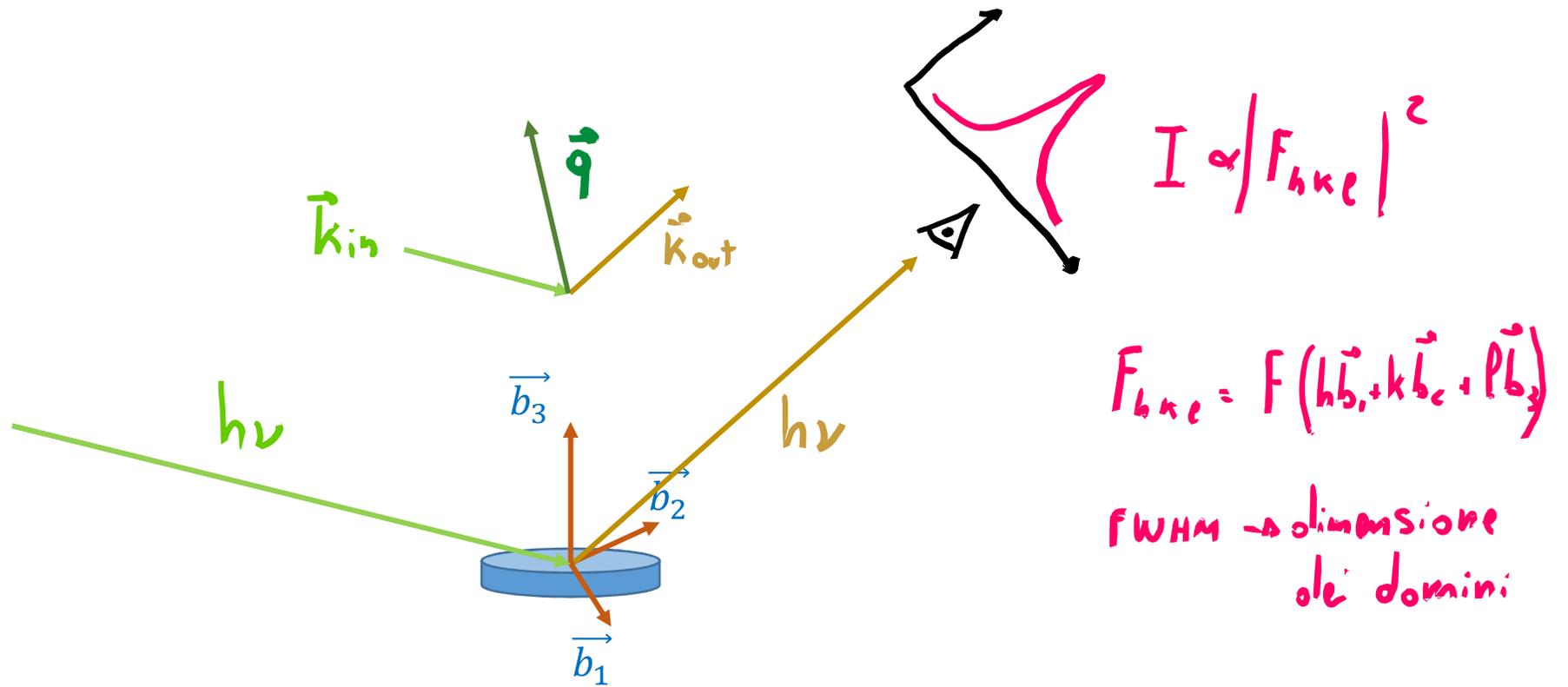
Ogni reticolo cristallino, identificato da una cella di vettori  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , ha associato un reticolo reciproco la cui cella è:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

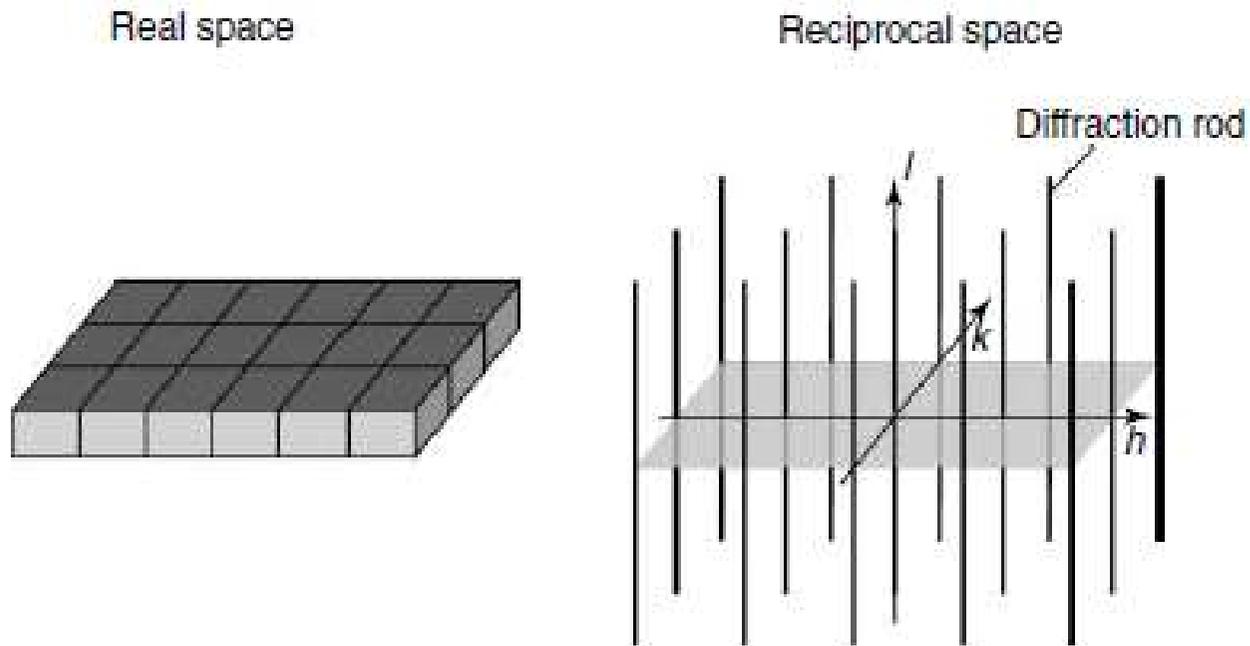
**Nota:** La cella di Wigner Seitz del reticolo reciproco è chiamata zona di Brillouin.



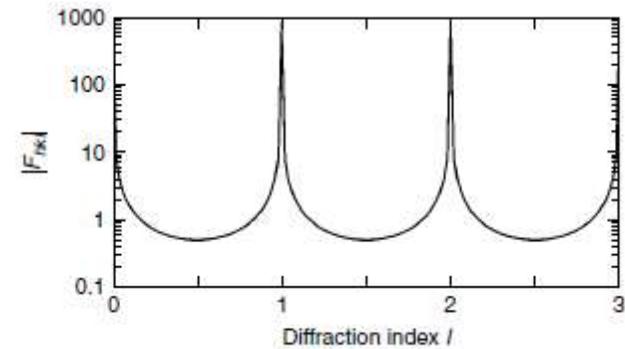
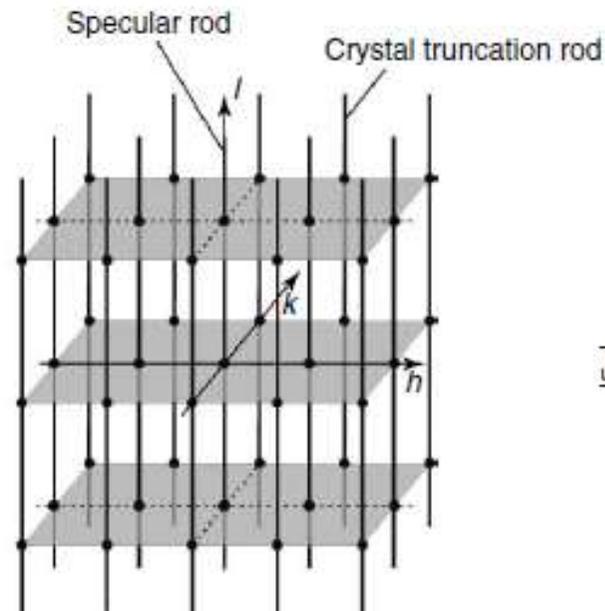
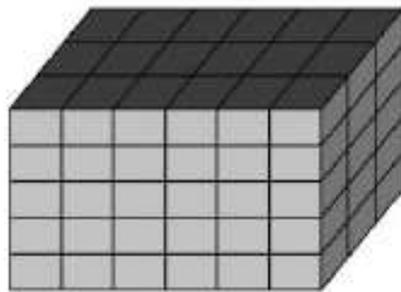
Ho un picco se  $\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$

Se considero la diffrazione da un sistema 2D, le condizioni di diffrazione si applicano solo su  $x$  e  $y$ . La condizione su  $z$  scompare:

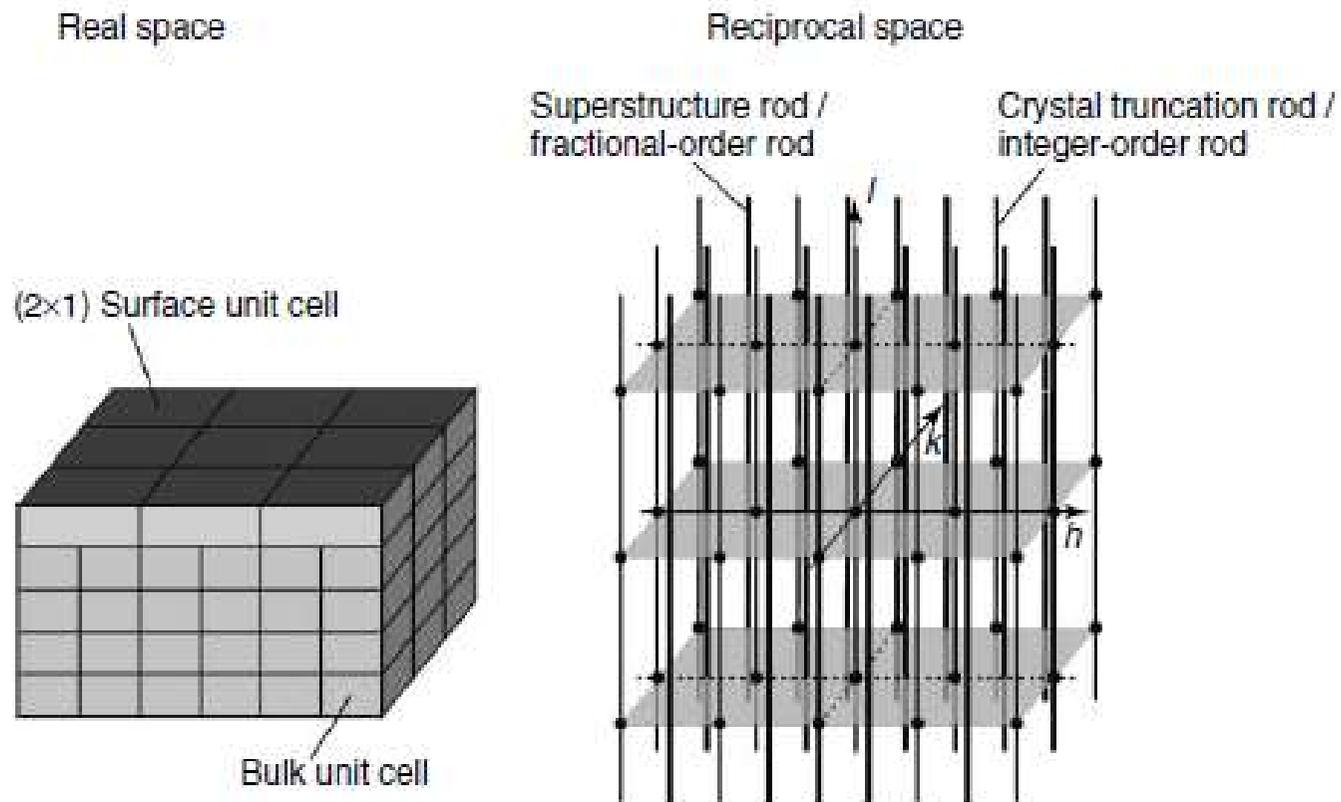
il reticolo reciproco di un sistema 2D è un insieme di rod.



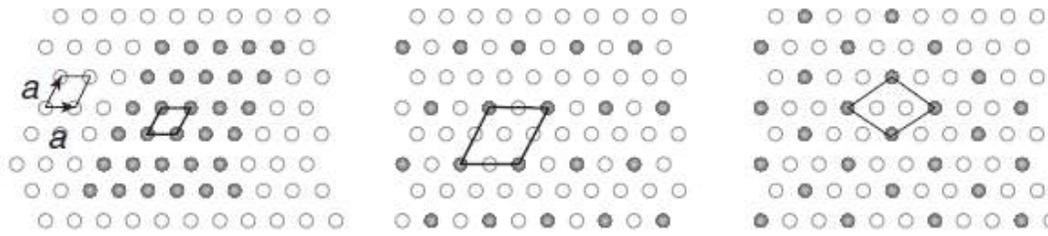
!! Un Sistema reale sarà sempre 3D. Posso vederlo come la somma di bulk + superficie.  
La presenza della superficie fa sì che oltre ai picchi di diffrazione di bulk ci sia intensità diffratta anche lungo le rod.



Se ho una ricostruzione della superficie, compariranno delle rod in corrispondenza di ordini frazionari.



# Esempi di strutture commensurate



(i)  $(1 \times 1)$

(ii)  $(2 \times 2)$

(iii)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

(a)



(i)  $c(2 \times 2) = (\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$     (ii)  $(2 \times 2)$

(b)

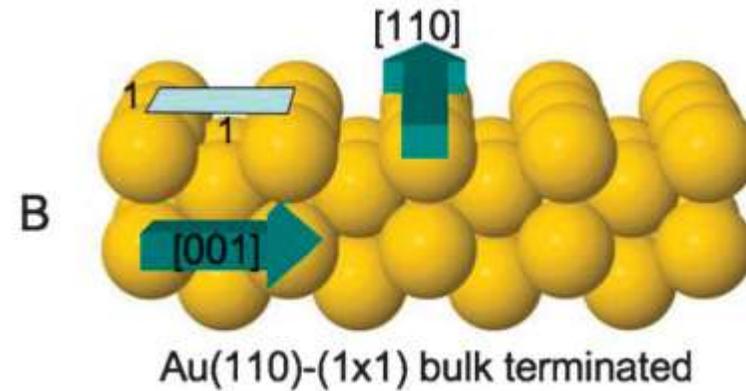


(i)  $c(2 \times 2)$

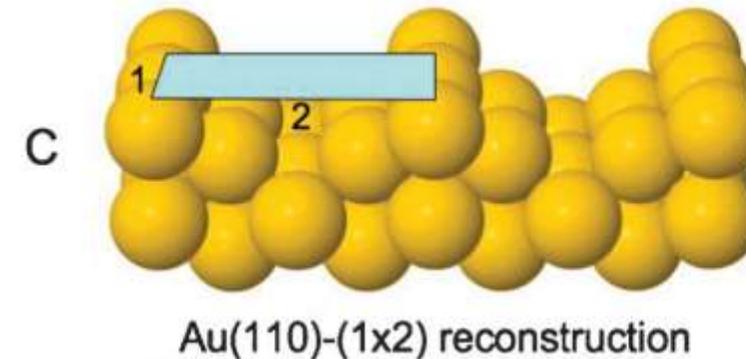
(ii)  $(1 \times 2)$



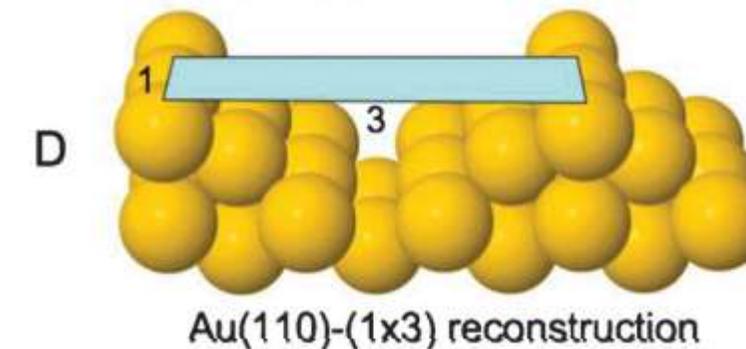
Superficie Au(110) terminata bulk  
(quella che mi aspetto semplicemente  
da un taglio del cristallo)



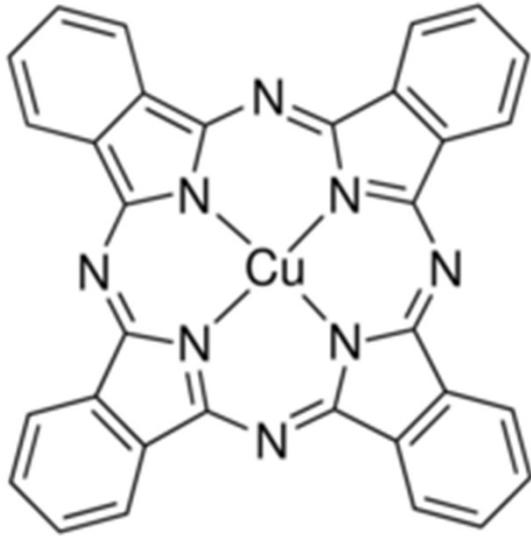
Superficie Au(110) che osservo  
sperimentalmente, dovuta al rilassamento.  
(minimizza l'energia)



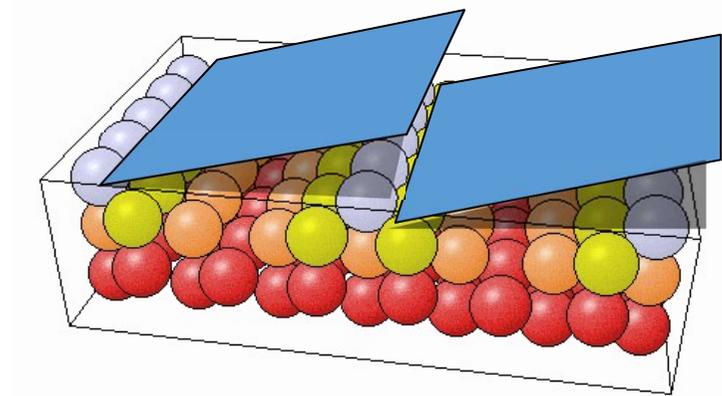
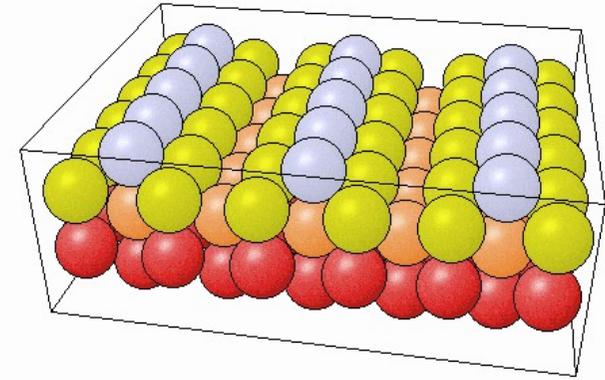
Superficie Au(110) dopo un possibile lifting  
della ricostruzione missing row, dovuto  
all'interazione con specie adsorbite



## The CuPc/Au(110) system

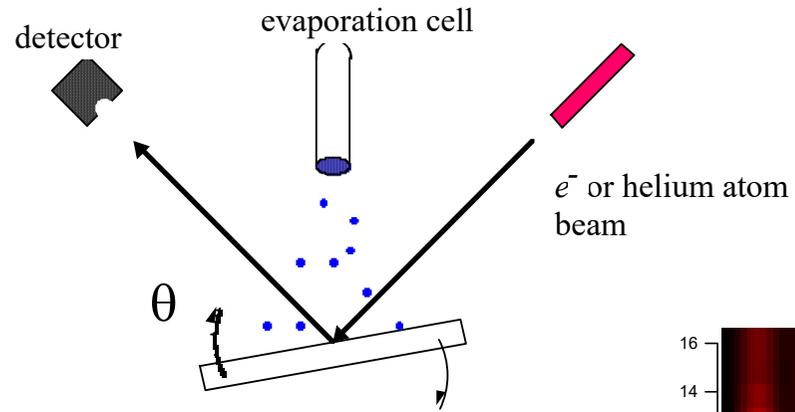


Planar shape  
High thermal stability  
High chemical stability

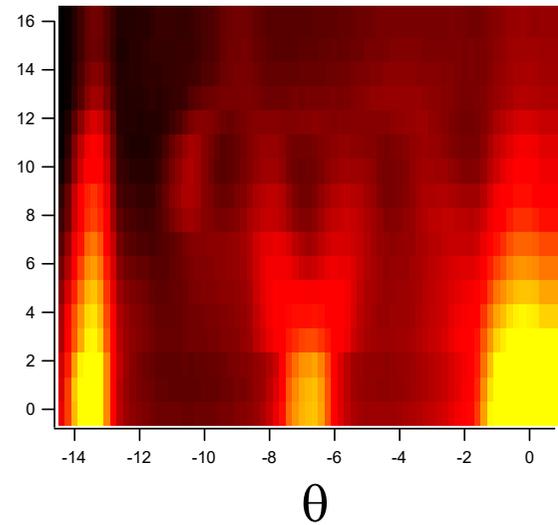


## The CuPc/Au(110) system

## Cu-Pc/Au(110) growth



Electron diffraction



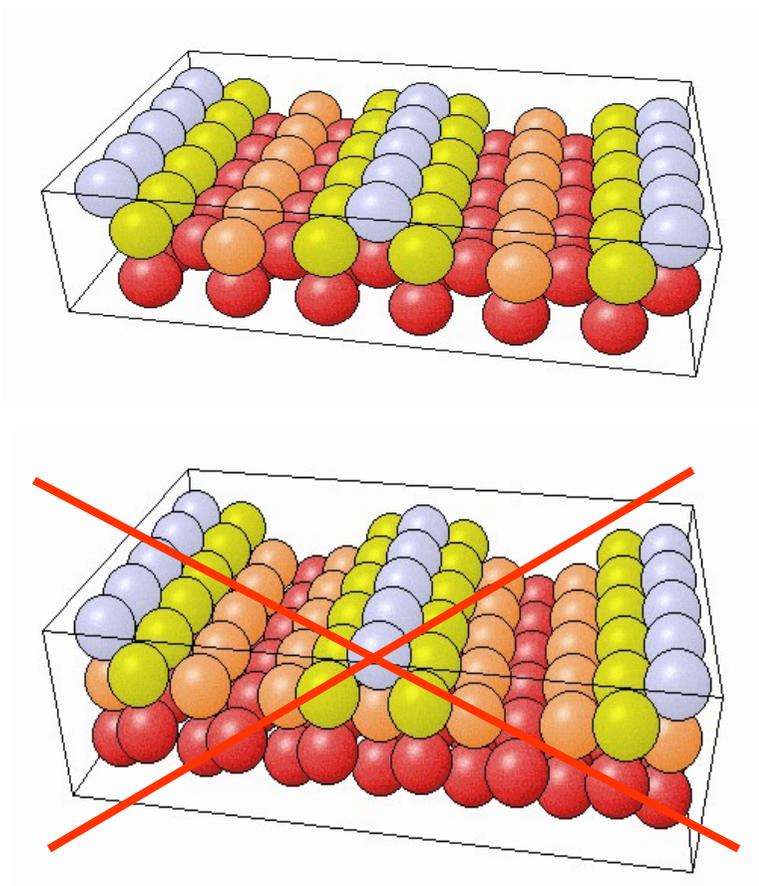
$\times 3$  phase

$\times 5$  phase

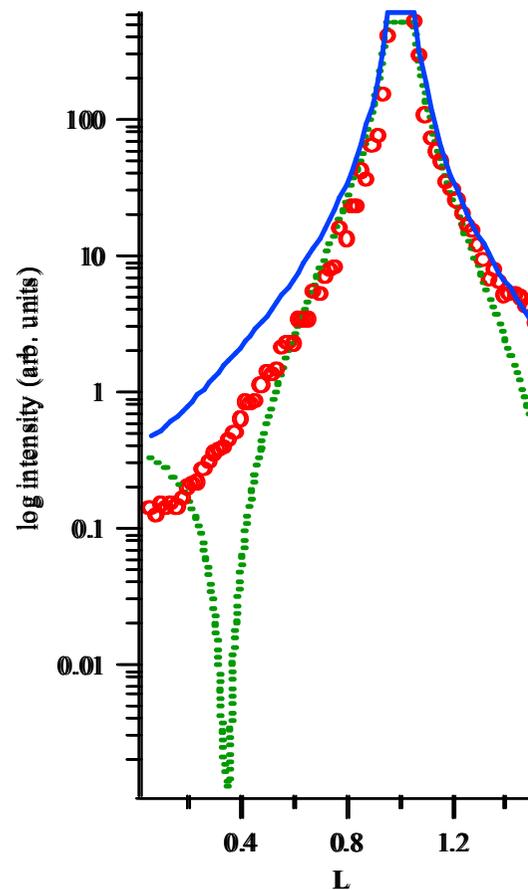
$\times 2$  substrate phase

# The CuPc/Au(110) system

# Au(110) cell structure: out of plane X-ray diffraction

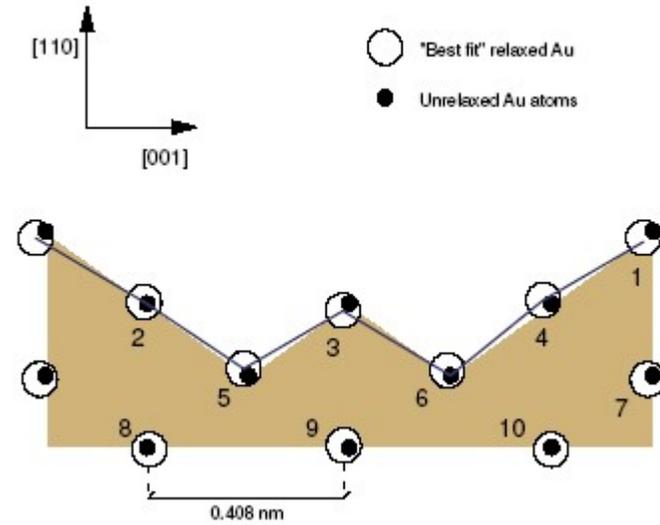
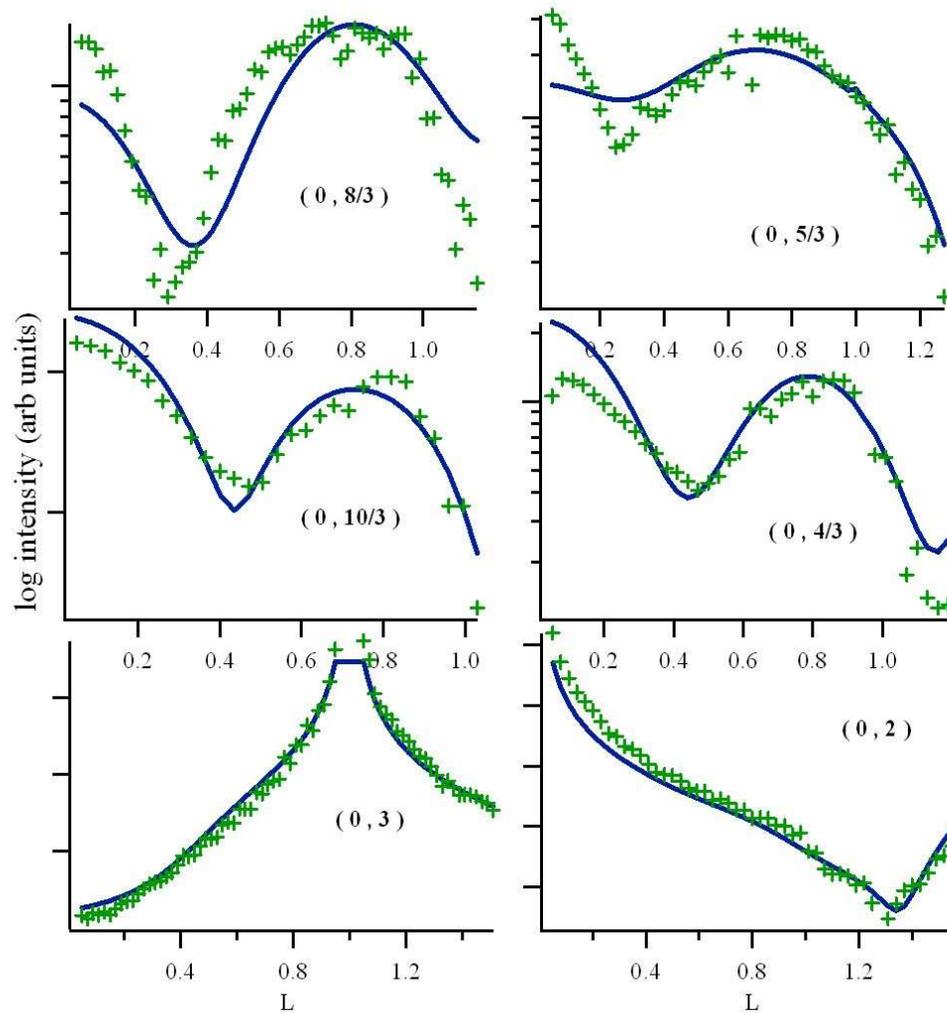


(0, 3) rodscan



# The CuPc/Au(110) system

# X-ray diffraction: $\times 3$ phase rodscans



Shallow x3 reconstruction

The cell is asymmetric



Asymmetric molecule orientation

Per approfondimenti:

## Diffrazione di raggi X, diffrazione da superfici

1. **E. Vlieg**  
**X-Ray Diffraction from Surfaces and Interfaces**

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527680535.ch10>

2. **Surface Science Reports 10 (1989) 105–188** 105  
**North-Holland, Amsterdam**

### **SURFACE STRUCTURE DETERMINATION BY X-RAY DIFFRACTION**

**R. FEIDENHANS'L**

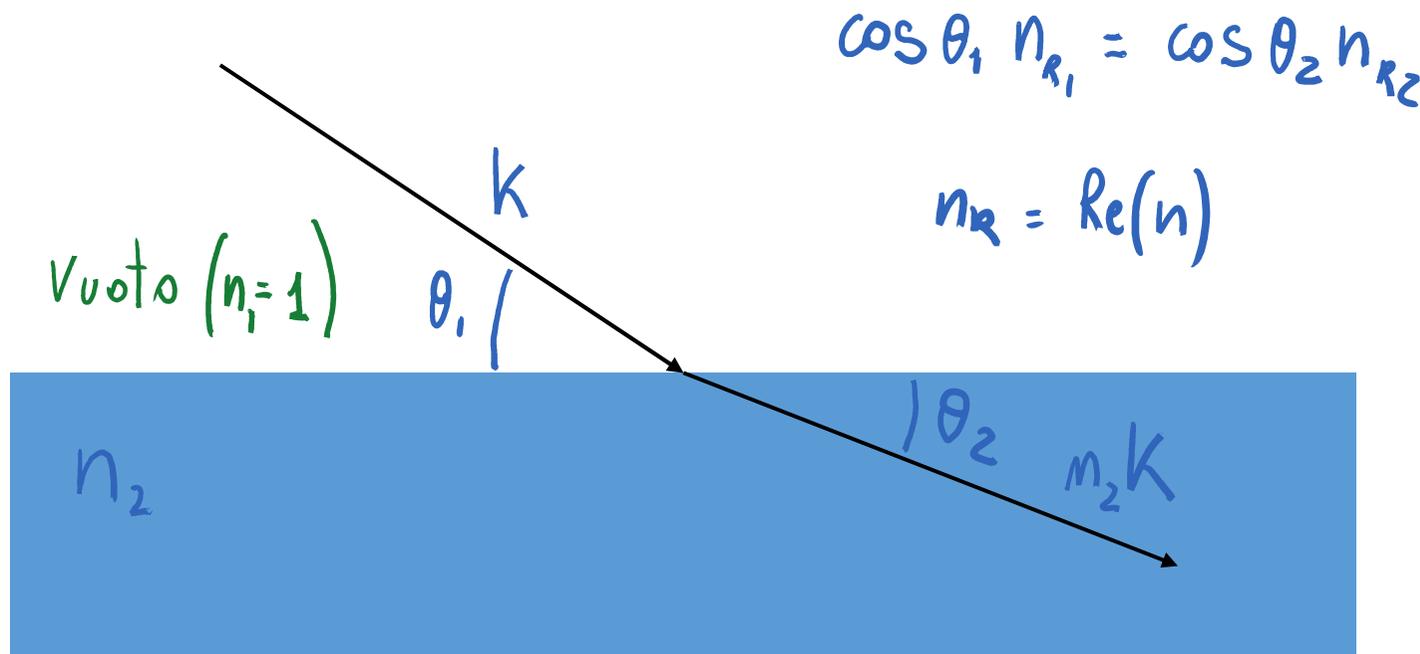
*Risø National Laboratory, DK-4000, Roskilde, Denmark*

Manuscript received in final form 2 February 1989

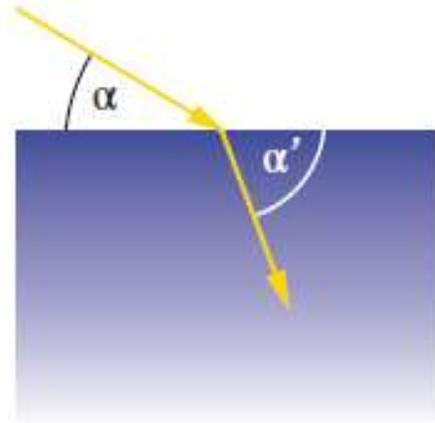
## **Indice di rifrazione, trasmissione e riflessione di raggi X**

L'indice di rifrazione di un materiale descrive come un'onda si propaga all'interno dello stesso

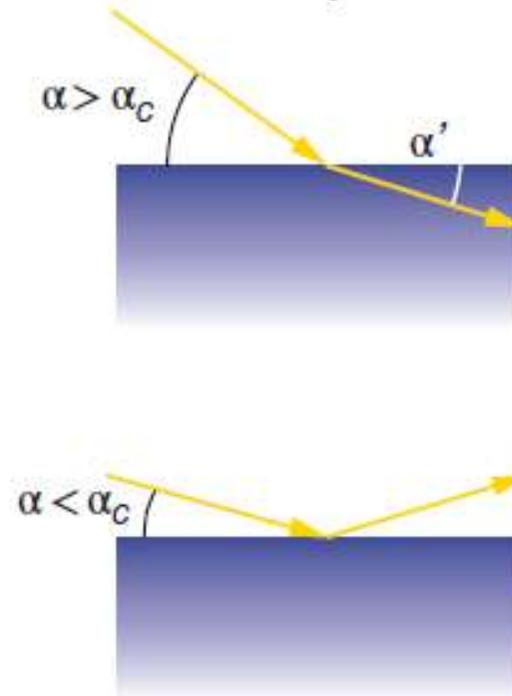
La legge di Snell dice come cambia la direzione di propagazione all'interfaccia tra due mezzi con indice di rifrazione diverso.



visible light



x-rays



$n < 1$  per i raggi x

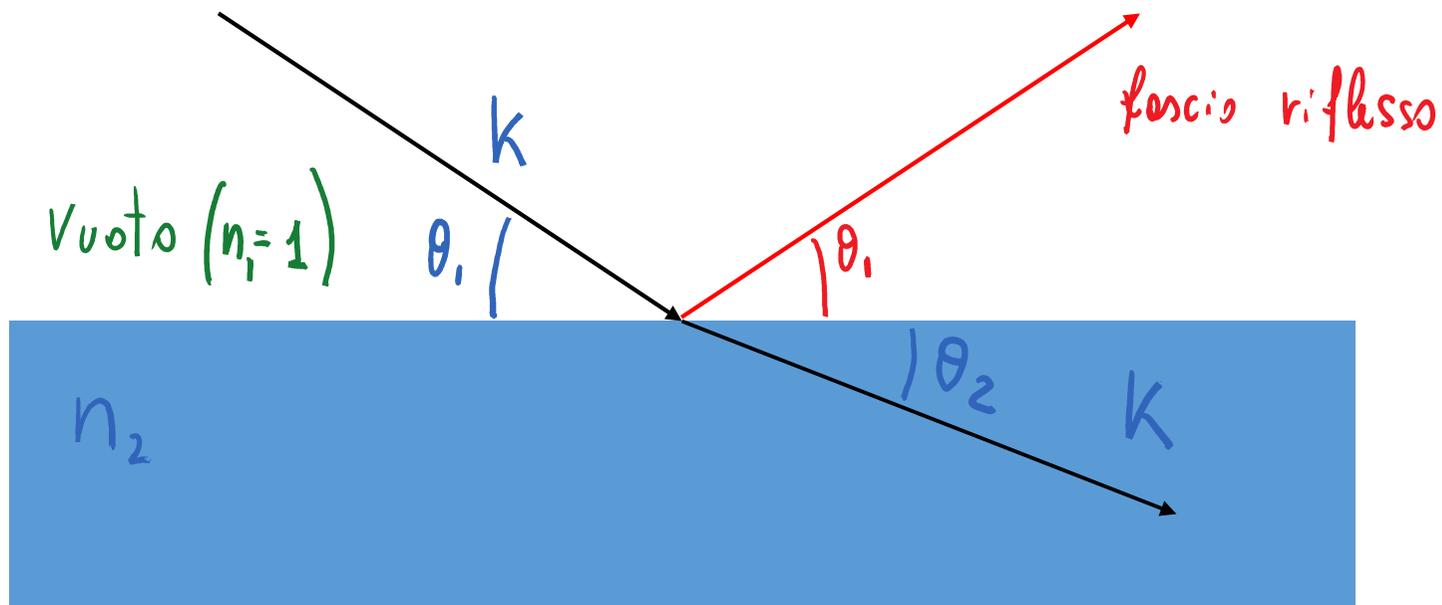
Nella regione dei raggi X l'indice di rifrazione è:

$$n(\lambda) = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_i N_i f_i(0)$$

$N_i$  : # atomi di specie  $i$  per unità di volume

!!  
•  $n = n_R + i n_I = 1 - \delta + i\beta$

•  $\delta \approx 10^{-3} - 10^{-6} \Rightarrow n \bar{e}$  molto vicino a 1

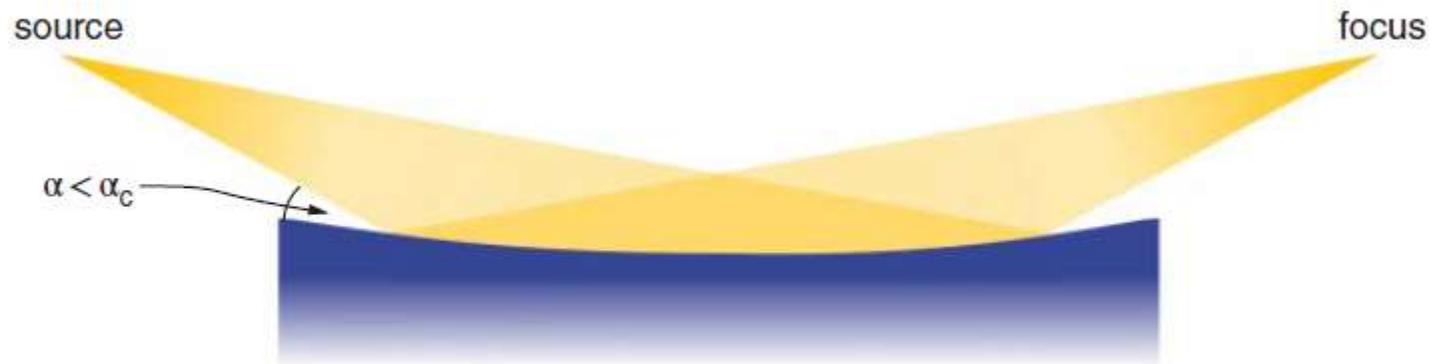


$$\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} = (1 - \delta) < 1$$

È l'angolo  $\theta_1 = \theta_c$  al di sotto del quale ho riflessione totale

$$\theta_c = \cos^{-1}(1 - \delta)$$

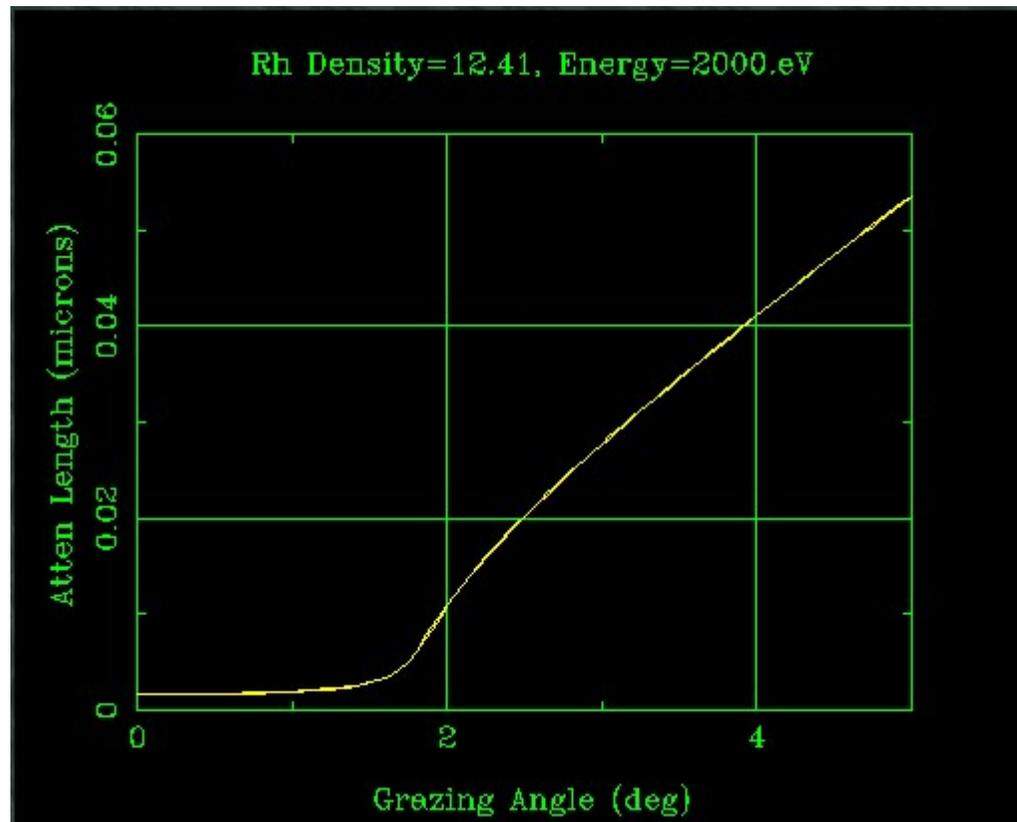
La riflessione totale viene utilizzata nelle ottiche per il trasporto del fascio di raggi X delle linee di sincrotrone



[https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](https://henke.lbl.gov/optical_constants/)

Si può verificare che la lunghezza di penetrazione nel mezzo è:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi \text{Im} \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2 - 2i\beta}}$$



Ne] vuoto:

$$E(z) = E_0 e^{ikz}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Ne] mezzo:

$$E(z) = E_0 e^{in_k z}$$

$$n = n_R + i n_I$$

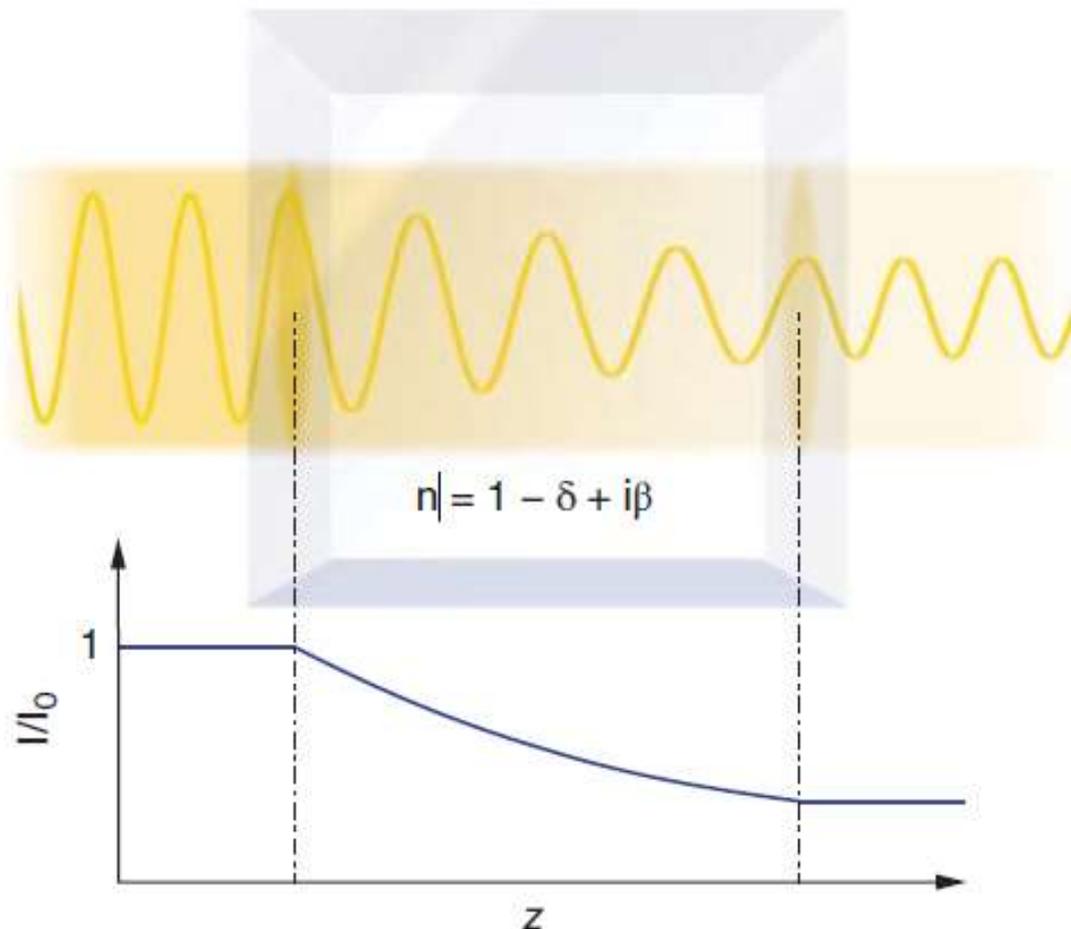
$$= E_0 e^{-n_I k z} e^{i n_R k z}$$

L'intensità va come  $|E|^2$

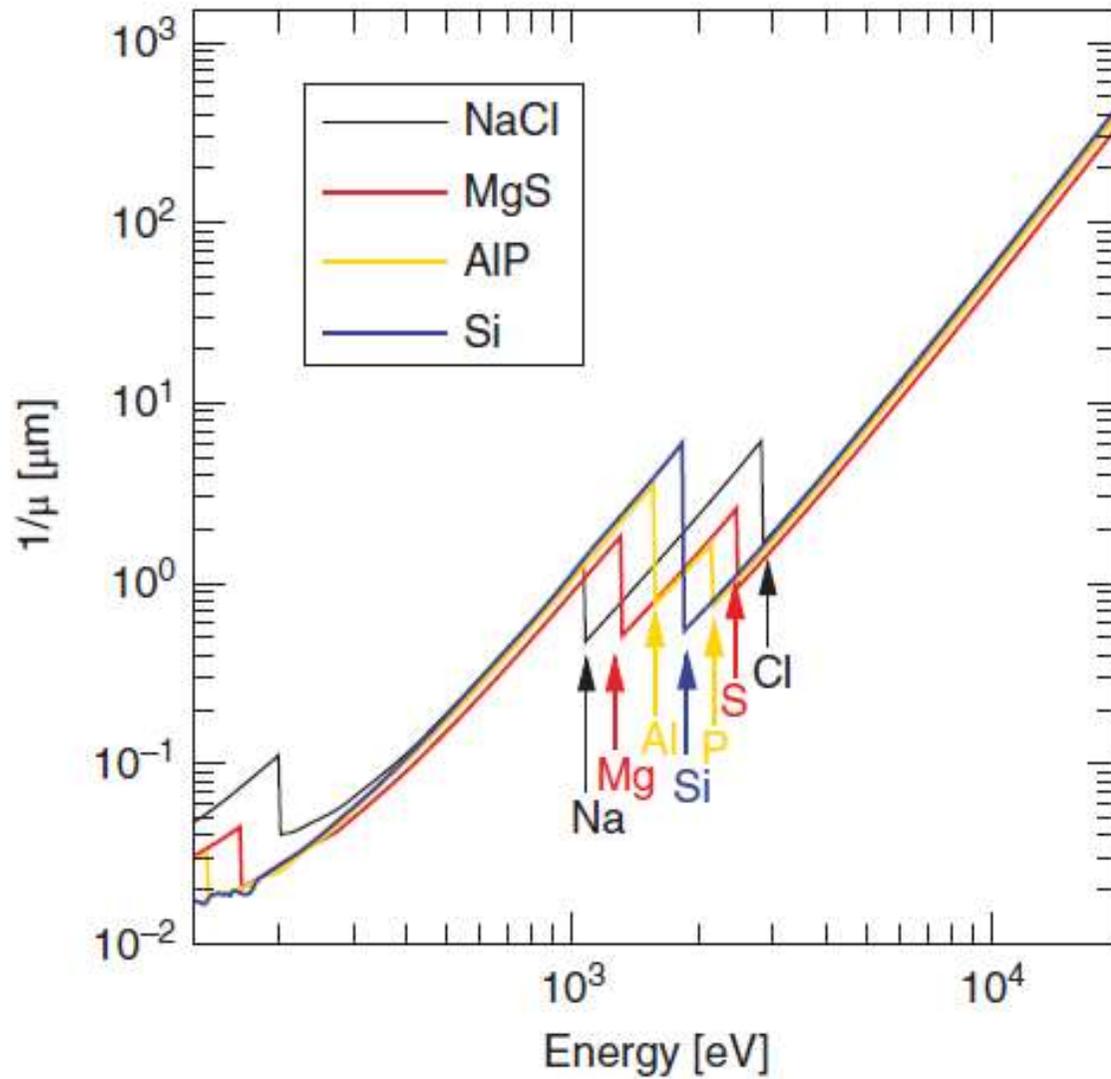
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu z}$$

**Equazione di Beer-Lambert**

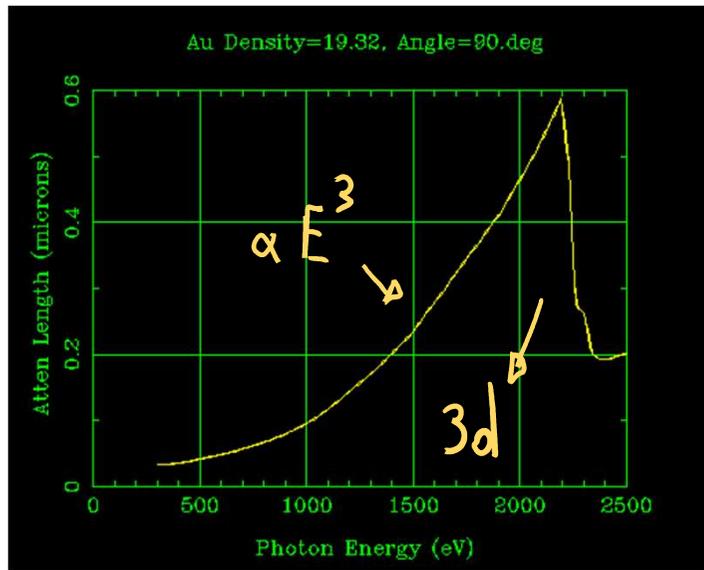
$$\mu = 2 n_I k \quad \text{coefficiente di assorbimento}$$



$\frac{1}{M} e^-$  la LUNGHEZZA di ATTENUAZIONE (per cui mi ritrovo  $1/e$  dell'intensità)

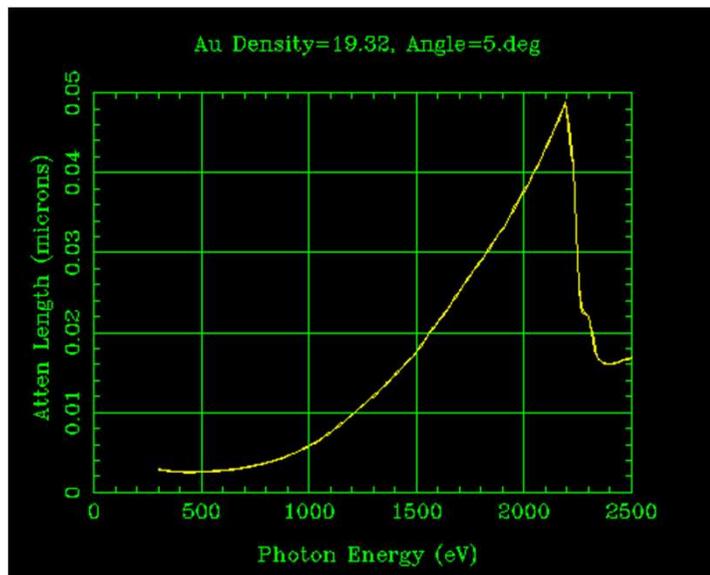


# INCIDENZA NORMALE



$$\frac{1}{M} = 0.04 \mu m = 400 \text{ \AA} \approx 400 \text{ eV}$$

# INCIDENZA RADENTE (5°)



$$30 \text{ \AA} \approx 400 \text{ eV}$$

$\approx 10-15$  layer